Экспериментальное подтверждение существования трёхэлектронной связи и теоретическое обоснование её существования.

Безверхний Владимир Дмитриевич.

Украина, e-mail: bezvold@ukr.net

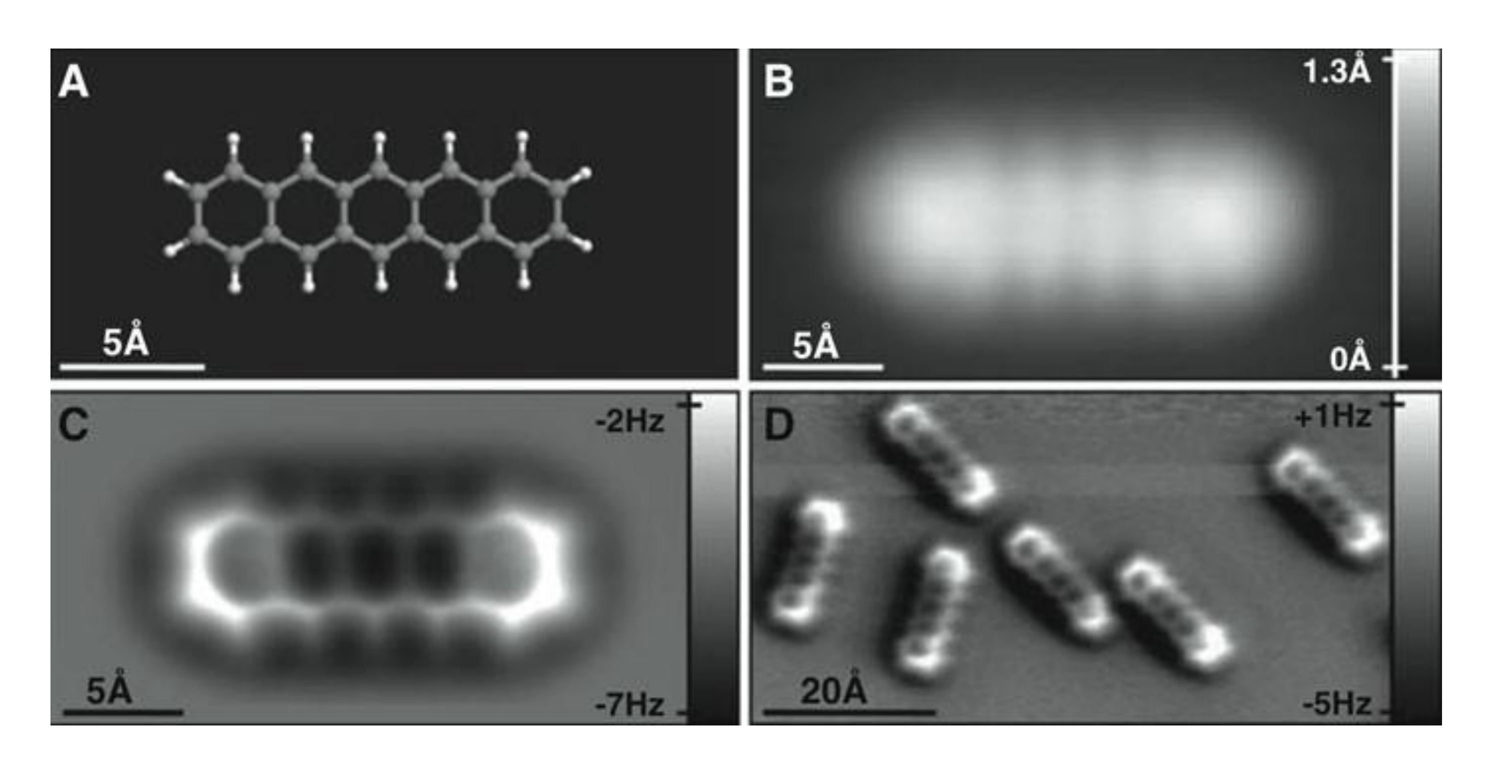
Резюме: Анализ изображений, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) высокого разрешения в пентацене и других ароматических системах, показывает, что согласно предсказаниям, ароматическая трёхэлектронная связь отклоняется к центру ароматических ядер, что наглядно подтверждает факт существования трёхэлектронной связи в бензоле, пентацене и других ароматических системах. Это также подтверждает наличие этой связи у карбоксилат-анионов и других подобных ионов и молекул.

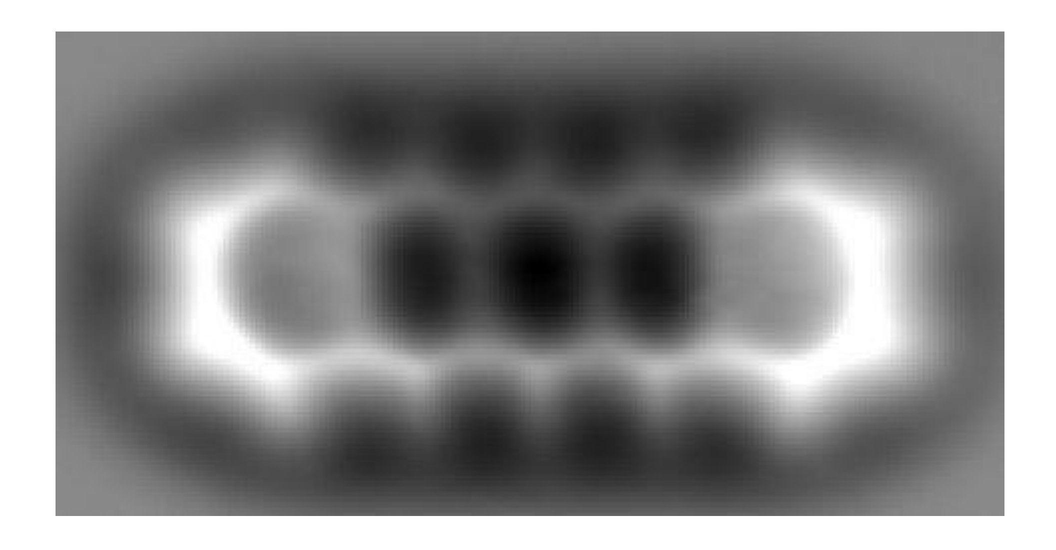
Ключевые слова: трёхэлектронная связь, спин, полу-виртуальная частица, фермион, пентацен, АСМ.

ВВЕДЕНИЕ.

Трёхэлектронная связь в бензоле классическая, «прямая», вдоль оси связи, а не в виде «банановой связи» [1]. Из-за реального взаимодействия через цикл связь должна немного отклоняться от оси, возможно, на 0,1 – 0,2 Å, как-бы немного смещаться в центр цикла. Это смещение по сравнению с «банановой связью» незначительно.

Рассмотрим фотографии молекулы пентацена [2]:

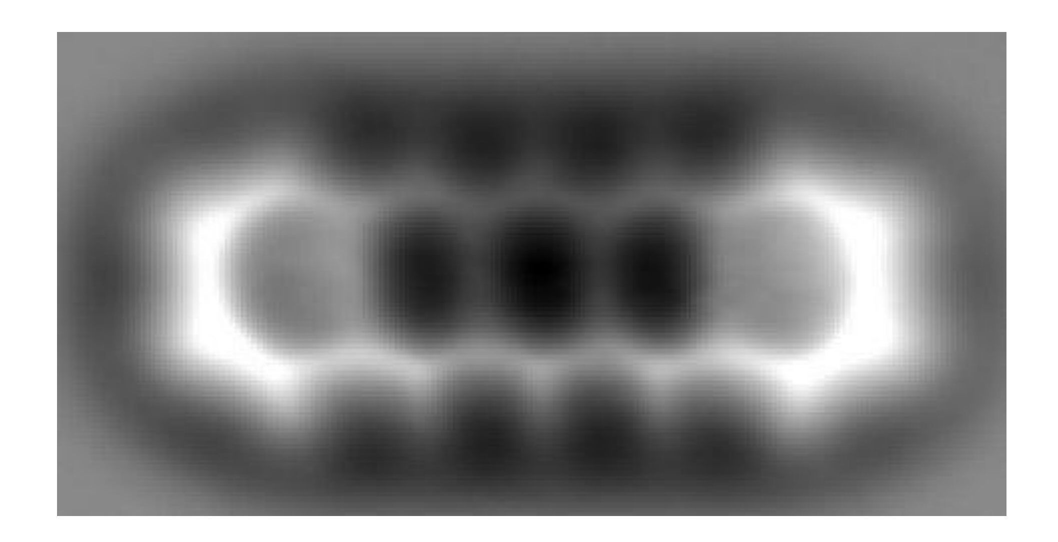




С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) можно получать такие фотографии молекул и собственно изучать отдельные молекулы и их связи, что нам и необходимо для определения наличия трёхэлектронной связи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Наиболее показательна молекула пентацена, смотри фотографию



где четко показано смещение химической связи (точнее, связевого пути) к центру крайних циклов, что и должно наблюдаться согласно теории трёхэлектронной связи (ТТС) и взаимодействию через цикл.

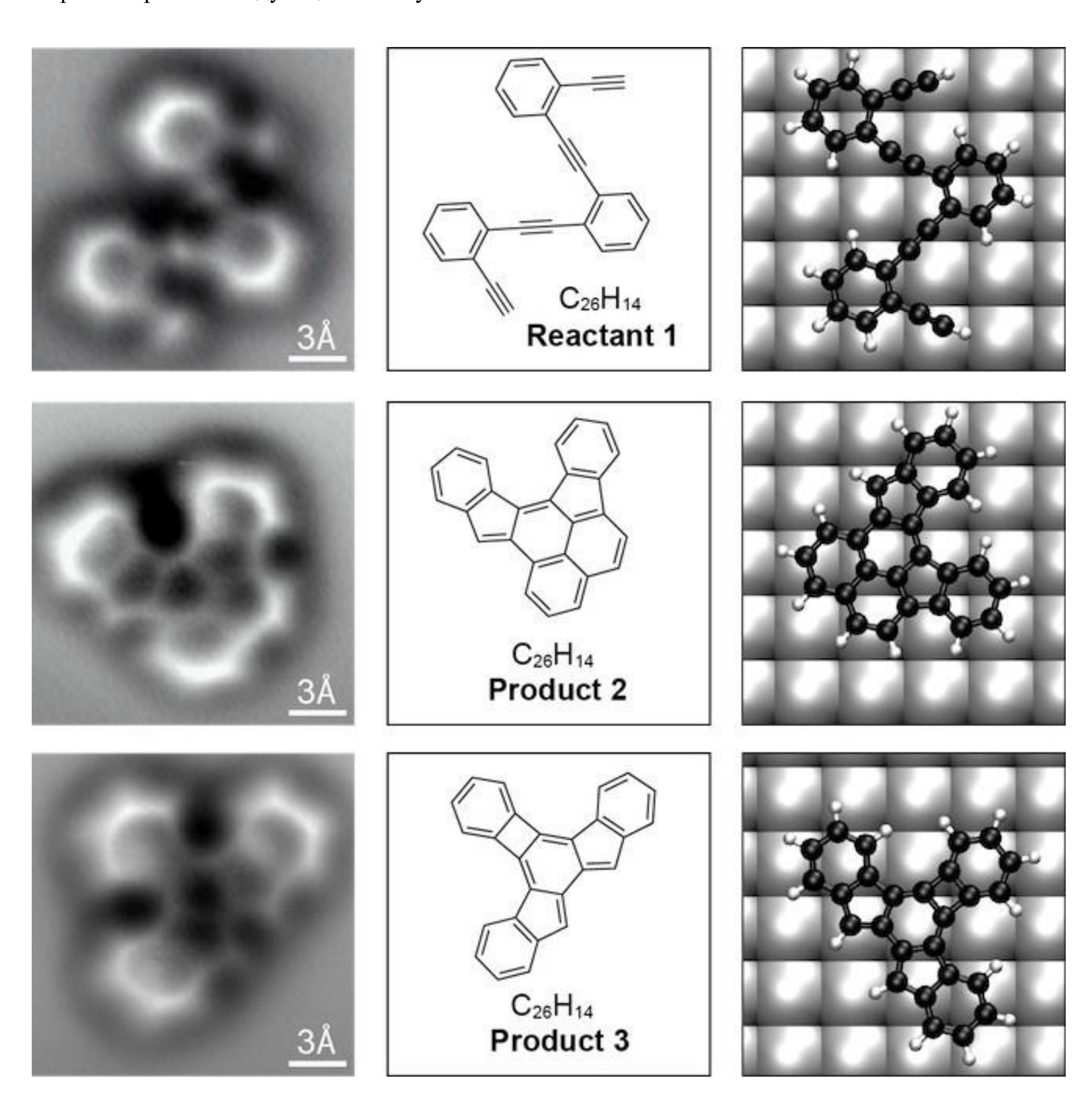
Формулы нафталина и антрацена представлены на стр. 19 [1] по ТТС. Молекула пентацена будет иметь аналогичную структуру в соответствии с теорией трёхэлектронной связи.

Во внутренних циклах пентацена смещения химической связи не обнаруживается на фото, что и логично, учитывая взаимодействие центральных электронов трёхэлектронной связи внутренних циклов, так как соседние центральные электроны действуют в противоположные стороны, поэтому и смещение в центр циклов минимально или отсутствует.

Распределение интенсивности химической связи в пентацене видимое на фотографии логически объясняется сложением электронной плотности или более грубо сложением количества электронов участвующих в химической связи. Возле атома углерода электронная плотность не меньше, нежели в центре химической связи, поэтому и нет выпячивания центра химической связи к центру цикла (и это несмотря на наличие трёхэлектронной связи), что вполне объяснимо учитывая две трёхэлектронные связи возле атома углерода, а значит и два ближних электрона, которые имеют противоположные спины и будут взаимодействовать между собой.

В антиароматических системах мы также не увидим на аналогичных фотографиях выпячивания центра химической связи из цикла. Картина должна быть аналогична как в пентацене, но со смещением химической связи «из цикла».

Если рассматривать следующие молекулы



то можно сделать выводы:

Смотри фотографию Reactant 1 - явно видно как акцепторная тройная связь оттягивает электронную плотность из бензольного цикла, и за счет этого химические связи соответствующего атома углерода не будут (или в намного меньшей мере будут) втягиваться в центр цикла бензола и если так можно сказать «не будут искривляться и напрягаться», что мы и видим на фото.

Смотри фотографию Product 2 - тут отчетливо видно два бензольных ядра и один нафталиновый, и ситуация вновь повторяется: где возможно смещения химической связи (трёхэлектронных связей) в центр циклов это происходит и хорошо видно на фотографии. Где же за счет сопряжения с двойными связями происходит взаимодействие (откачка) электронной плотности мы снова не видим смещения химической связи в центр цикла. Поэтому, отчетливо видно смещение химических связей внешних сторон бензола и нафталина и не наблюдается этот эффект для внутренних сторон.

Смотри фотографию Product 3 - тут все аналогично как в Product 2, просто имеем три бензольных ядра и отчетливо видно смещение химических связей внешних сторон бензольных ядер и не наблюдается этот эффект для внутренних сторон участвующих в сопряжении.

Анализ фотографий атомно-силовой микроскопии (АСМ) высокого разрешения в пентацене и других ароматических системах показывает, что как и было предсказано, ароматическая трёхэлектронная связь отклоняется к центру ароматических ядер, что однозначно подтверждает существование трёхэлектронной связи в бензоле, пентацене и других ароматических системах. А также подтверждает её существование в карбоксилат-анионах и других подобных ионах и молекулах.

Фотографию АСМ бензола можно хорошо представить уже на основании фотографии пентацена, и если она существует или будет получена при соответствующем разрешении, то это будет еще одним подтверждением реального существования трёхэлектронной связи.

Нет сомнения, что фотографии АСМ циклобутадиена (плоского) и циклооктатетраена (плоского) или других антиароматических плоских систем, если таковые будут получены при соответствующем разрешении, будут еще одним подтверждением взаимодействия через цикл в ароматических и антиароматических системах. Важно отметить, что отклонение химической связи в антиароматике будет «из цикла» аналогично пентацену, но в другую сторону.

Но с антиароматикой есть один нюанс: антиароматическая система (система ядер) должна быть плоской для того, чтобы было взаимодействие через цикл [1, стр. 5 – 6]. Если же система не будет плоской (планарной), тогда в циклооктатетраене будет переход в ванну (четыре двойные связи), в циклобутадиене будет переход в бирадикал (двойная связь и два неспаренных электрона, система ядер должна быть не плоской и не квадратом). Тогда фотография АСМ и покажет соответствующую

структуру, то есть двойные связи в циклооктатетраене и в циклобутадиене двойная связь плюс неспаренные электроны.

Поэтому, для получения фотографии АСМ антиароматических циклобутадиена и циклооктатетраена необходимо на специальной матрице закрепить их атомы для придания системе идеальной планарности и только после этого сделать фотографию АСМ соответствующего разрешения, если это возможно, которая нет сомнения, подтвердит взаимодействие трёхэлектронных связей через цикл.

Теперь вопрос о том, как с точки зрения квантовой теории объяснить существование трёхэлектронной связи в бензоле и других молекулах и ионах. Само собой разумеется, что ни о каком размещении трёх электронов на одной АО или МО орбитали не может быть и речи. Поэтому, необходимо допустить реальное существование трёхэлектронной связи в молекулах как аксиому. И тогда, трёхэлектронную связь в бензоле фактически можно считать полу-виртуальной частицей. Реальная частица, например электрон, существует неограниченно долго в реальном мире. Виртуальные частицы существуют время недостаточное для экспериментального фиксирования (сильное взаимодействия в ядрах атомов). Поэтому трёхэлектронную связь, которая существует реально неограниченно долго, но только в молекулах и ионах, назовем полу-виртуальной частицей.

Трёхэлектронная связь как полу-виртуальная частица имеет вполне определенные характеристики:

масса равняется трем массам электронов,

заряд равняется трем зарядам электрона,

и спин полуцелый (плюс, минус 1/2),

и еще реальная пространственная протяженность.

То есть, наша полу-виртуальная частица (трёхэлектронная связь) является типичным фермионом. Фермионы - это частицы с полуцелым спином, которые подчиняются статистике Ферми-Дирака, и с соответствующими последствиями как запрет Паули и т.п. Электрон является типичным фермионом и поэтому в атомах и молекулах принято (рассчитано) такое распределение по АО и МО.

Отсюда следует, что трёхэлектронная связь в бензоле это реальный фермион в бензоле и поэтому квантовые расчеты можно распространить на молекулу бензола (и другие системы) используя в расчетах не электрон, а соответствующий фермион (то есть, трёхэлектронную связь как частицу). Далее все как обычно: запрет Паули, распределение по МО, связывающие и разрыхляющие МО и т.п.

Тогда в химии будут три фундаментальных взаимодействия (между фермионами):

электрон - электрон;

электрон - фермион-трёхэлектронная связь;

фермион-трёхэлектронная связь - фермион-трёхэлектронная связь,

расчет которых в идеале приведет к расчету любых систем.

Следуя из вышесказанного, взаимодействие двух трёхэлектронных связей в бензоле (точнее трех пар) через цикл это типичное взаимодействие двух фермионов в молекуле на расстоянии в 2,4 Å аналогичное взаимодействию двух электронов при образовании химической связи.

Кстати, двухэлектронные связи, четырёхэлектронные связи и шестиэлектронные связи также можно рассматривать как типичные бозоны, которые подчиняются статистике Бозе-Ейнштейна.

Правило Хюккеля (4n + 2) для ароматических систем можно записать и в другом виде, в виде 2n, где n - непарное число. Итак, имеем: 2, 6, 10, 14, 18 электронов и т. д. Это справедливо и для электронных оболочек в атоме, и для ароматических систем. Принцип взаимодействия фермионов всегда один и везде. А теперь нужно вспомнить Дж. Линетта с его теорией двойного квартета [4]. Дж. Линетт был прав. Только нужно учесть, что химическая связь есть взаимодействие фермионов (здесь они дублеты) с противоположно направленными спинами, и то, что октет (одиночный атом, а вообще атомы образуют химическую связь) состоит из суммы электронов на разных уровнях s-, p-, d- (для одиночного атома) и т. д.

Рассмотрим атом: тогда на s-уровне взаимодействуют два фермиона (1 (+) и 1 (-)), на p-уровне также взаимодействуют два фермиона (3 (+, -, +) и 3 (-, +, -)), аналогично два фермиона взаимодействуют и на d-уровне (5 (+, -, +, -, +) и 5 (-, +, -, +, -)). Но, все эти фермионы состоят из разного количества электронов, для s-уровня это 1 электрон (+), для p-уровня это 3 электрона (+, -, +), а для d-уровня это 5 электронов (+, -, + , -, +). Правило Хюккеля четко определяет количество электронов необходимое для получения фермиона (поэтому, n - непарное число, 2n). Учитывая количество электронов на разных уровнях (s-, p-, d-), мы получаем общее количество электронов, соответствующее правилу октета (2, 8 и т. д.). Что особенно важно для минимизации отталкивания между электронами, необходимо, чтобы отдельные фермионы состояли из электронов спины которых имеют разное направление (то есть, соседние электроны должны иметь противоположно направленные спины, например, для фермионов, состоящих из трех электронов, имеем: 1 (+), 2 (-), 3 (+)). Естественно, два взаимодействующих фермиона имеют в целом противоположно направленые спины 1 (+) и 2 (-).

Теперь рассмотрим бензол. Как было показано [1, стр. 2] в бензоле между атомами углерода

существует трехэлектронная связь (фермион), которая взаимодействует через цикл с другой трехэлектронной связью (с другим фермионом). Если применить идею Линнета к шести p-электронам в бензоле, то бензол будет самой сутью взаимодействия фермионов (или двух дублетов): 3 (+, -, +) и 3 (-, +, -). Если взять более общий случай, то есть, все 18 электронов бензола, то тогда у нас есть два взаимодействующих фермиона, каждый из которых состоит из 9 электронов (9 (+) и 9 (-)). Естественно, эти два фермиона помещены в поле из шести ядер углерода.

Обратимся теперь к химическим связям разной кратности.

Рассмотрим одинарную двухэлектронную связь: мы имеем взаимодействие между двумя фермионами, то есть, между двумя электронами (1 (+) и 2 (-)).

Двойную четырехэлектронную связь следует рассматривать как комбинацию двух одинарных двухэлектронных связей. И здесь нельзя не вспомнить идею Л. Полинга об описании кратных связей посредством изогнутых связей [5]. Представить двойную связь как взаимодействие между двумя фермионами нельзя, так как два электрона с противоположными спинами образуют бозон (изогнутая связь). В принципе, двойную связь можно рассматривать как взаимодействие двух бозонов, которые за счет отталкивания дают две эквивалентные изогнутые связи (бозоны стремятся занять один энергетический уровень).

Тройная шестиэлектронная связь рассматривалась Полингом как сочетание трех изогнутых одинарных связей, а с использованием представлений Линнета (что на наш взгляд более верно) мы можем представить ее как взаимодействие между двумя фермионами (две трехэлектронные связи, два дублета), которые имеют противоположные спины (3 (+, - +) и 3 (-, +, -)). Здесь, как и в бензоле, взаимодействуют шесть электронов, но теперь они расположены между двумя атомами углерода (в бензоле между шестью атомами углерода). Это описание подтверждается тем, что тройная связь менее «ненасыщенна» и обладает более специфическими свойствами по сравнению с двойной связью.

Из вышесказанного понятно, что образование октетов, ароматических систем и в целом химических связей представляет собой взаимодействие фермионов в различных состояниях, что приводит к разнообразию химических систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Рисование диаграмм [1, стр. 4 – 5], которые указывают как притягиваются электроны (при объяснении взаимодействия через цикл и т.п.), это попытка методами классической химии объяснить квантовохимическое взаимодействие электронов между собой. Так как ясно, что электроны между собой не притягиваются (гравитационным взаимодействием пренебрегаем) а даже наоборот. Если бы

они притягивались, то должна бы быть сила и соответствующее уравнение этой силы. А в природе существуют только четыре фундаментальных взаимодействия:

1. Гравитационное.

2. Электромагнитное.

3. Сильное.

4. Слабое.

Если пренебречь гравитационным взаимодействием, то в молекуле (точнее между электронами и ядрами) действует только электромагнитное взаимодействие и если говорить более грубо, то кулоновское притяжение и отталкивание.

Квантовая механика определяет, что такое химическая связь. Без квантовой механики сделать это невозможно. Классическими концепциями объяснить, что такое химическая связь, невозможно (и это несмотря на существование четырех фундаментальных взаимодействий). Очевидно, что при образовании химической связи важны квантовые эффекты. То есть, для образования химической связи недостаточно иметь два определенных атома с неспаренными электронами и четыре фундаментальных взаимодействия, но еще нужно, чтобы эти два атома находились на определенном расстоянии, где квантовые эффекты «помогают» образовать химическую связь. Без квантовых эффектов этих базовых условий (атомов и фундаментальных взаимодействий) недостаточно для образования химической связи.

Очевидно, что при образовании химических связей важны не только свойства атомов и фундаментальные взаимодействия, но и структура пространства-времени на расстояниях в несколько ангстрем (масштаб химических связей). Квантовые эффекты пространства-времени начинают влиять на взаимодействие атомов (дом начинает влиять на взаимодействие между жильцами), без них невозможно объяснить образование химической связи.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Bezverkhniy V. D. Structure of the benzene molecule on the basis of the three-electron bond. http://vixra.org/pdf/1606.0152v1.pdf

2. Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, Gerhard Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy, Science, 325 , 1110 (2009).

3. Dimas G. de Oteyza, Patrick Gorman, Yen-Chia Chen, Sebastian Wickenburg, Alexander Riss, Duncan J. Mowbray, Grisha Etkin, Zahra Pedramrazi, Hsin-Zon Tsai, Angel Rubio, Michael F. Crommie, Felix R.

Fischer. Direct imaging of covalent bond structure in single-molecule chemical reactions. Science 2013, DOI: 10.1126/science.1238187.

4. Linnett J. W., J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 2643.

5. Pauling L. Kekule and chemical bonding. Theoretical Organic Chemistry. Translation from English edition of 1959 year, Edited by R. H. Freidlin. Moscow. Foreign Literature Publishing House, 1963, p. 8.